

?s pn=ep 955389

S1 1 PN=EP 955389

DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012853427

WPI Acc No: 2000-025259/200003

XRAM Acc No: C00-006485

XRPX Acc No: N00-018921

Thermal spraying quality assurance

Patent Assignee: LINDE AG (LINM)

Inventor: HEINRICH P; KROEMMER W; LANDES K; WAAS C; ZIERHUT J

Number of Countries: 025 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

EP 955389	A1	19991110	EP 99108760	A	19990503	200003 B
-----------	----	----------	-------------	---	----------	----------

DE 19820195	A1	19991111	DE 1020195	A	19980506	200003
-------------	----	----------	------------	---	----------	--------

Priority Applications (No Type Date): DE 1020195 A 19980506

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 955389	A1	G	9	C23C-004/12	
-----------	----	---	---	-------------	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

DE 19820195	A1			C23C-004/12	
-------------	----	--	--	-------------	--

Abstract (Basic): EP 955389 A1

NOVELTY - At least one of the parameters influencing the quality of the sprayed layer is recorded, checked and/or monitored by means of a digital camera.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is given for the apparatus used to implement the process, and which includes a digital camera.

USE - For verification and control of the quality of thermal spraying.

ADVANTAGE - Real time control of the quality of thermal spraying is made possible. The spraying plant is improved and made more productive.

pp; 9 DwgNo 0/3

Title Terms: THERMAL; SPRAY; QUALITY; ASSURE

Derwent Class: M13; W02; X25

International Patent Class (Main): C23C-004/12

File Segment: CPI; EPI

This Page Blank (uspto)

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 955 389 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
10.11.1999 Patentblatt 1999/45

(51) Int. Cl.⁶: **C23C 4/12**

(21) Anmeldenummer: 99108760.2

(22) Anmeldetag: 03.05.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 06.05.1998 DE 19820195

(71) Anmelder:
Linde Aktiengesellschaft
65189 Wiesbaden (DE)

(72) Erfinder:
• **Heinrich, Peter Dipl.-Ing. (FH)**
82110 Germering (DE)

- **Krömmel, Werner**
84034 Landshut (DE)
- **Landes, Klaus Prof. Dr.**
81479 München (DE)
- **Waas, Christopher Dipl.-Ing.**
23795 Bad Segeberg (DE)
- **Zierhut, Jochen Dipl.-Ing.**
85521 Ottobrunn (DE)

(74) Vertreter:
Obermüller, Bernhard et al
Linde Aktiengesellschaft
Zentrale Patentabteilung
82049 Höllriegelskreuth (DE)

(54) **Qualitätsicherung beim thermischen Spritzen**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Spritzschicht auf der Oberfläche eines Substrates, wobei ein gegebenenfalls an- oder aufgeschmolzener Zusatzwerkstoff unter Einsatz eines Gases oder Gasgemisches auf die zu beschichtende Oberfläche des Substrates geleitet wird, sowie eine zugehörige Anlage zur Erzeugung der Spritzschicht mittels eines thermischen Spritzverfahrens, wobei die Anlage Mittel zum Zuführen des Zusatzwerkstoffes und des Gases oder Gasgemisches umfaßt. Erfindungsgemäß wird mittels einer digitalen Kamera zumindest ein die Qualität der Spritzschicht beeinflussendes Merkmal des thermischen Spritzprozesses erfaßt, kontrolliert und/oder überwacht. Als Digitalkamera können sowohl digitale Bildkameras wie auch digitale Videokameras eingesetzt werden. Mit Vorteil kann die Erfassung, Kontrolle und/oder Überwachung mit der digitalen Kamera zur Regelung und gegebenenfalls zur Optimierung eines oder mehrerer Parameter verwendet werden.

EP 0 955 389 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Spritzschicht auf der Oberfläche eines Substrates, wobei ein an- oder aufgeschmolzener Zusatzwerkstoff unter Einsatz eines Gases oder Gasgemisches auf die zu beschichtende Oberfläche des Substrates geleitet wird. Die Erfindung betrifft ferner eine Anlage zur Erzeugung einer Spritzschicht auf der Oberfläche eines Substrates mittels eines thermischen Spritzverfahrens umfassend Mittel zum Zuführen eines an- oder aufgeschmolzenen Zusatzwerkstoffes und eines Gases oder Gasgemisches.

[0002] Als Verfahrensvarianten des thermischen Spritzens zum Beschichten sind grundsätzlich das autogene Flammsspritzen, das Hochgeschwindigkeits-Flammsspritzen, das Lichtbogenspritzen, das Plasmaspritzen, das Detonationsspritzen oder das Laserspritzen bekannt.

[0003] Thermische Spritzverfahren werden in allgemeiner Form beispielsweise in

- *Übersicht und Einführung in das "Thermische Spritzen"*, Peter Heinrich, Linde-Berichte aus Technik und Wissenschaft, 52/1982, Seiten 29 bis 37, oder
- *Thermisches Spritzen - Fakten und Stand der Technik*, Peter Heinrich, Jahrbuch Oberflächentechnik 1992, Band 48, 1991, Seiten 304 bis 327, Metall-Verlag GmbH,

beschrieben.

[0004] In jüngerer Zeit wurde darüber hinaus ein weiteres thermisches Spritzverfahren entwickelt, welches auch als Kaltgasspritzen bezeichnet wird. Es handelt sich dabei um eine Art Weiterentwicklung des Hochgeschwindigkeits-Flammsspritzens. Dieses Verfahren ist beispielsweise in der europäischen Patentschrift EP 0 484 533 B1 beschrieben. Beim Kaltgasspritzen kommt ein Zusatzwerkstoff in Pulverform zum Einsatz. Die Pulverpartikel werden beim Kaltgasspritzen jedoch nicht im Gasstrahl geschmolzen. Vielmehr liegt die Temperatur des Gasstrahles unterhalb des Schmelzpunktes der Zusatzwerkstoffpulverpartikel (EP 0 484 533 B1). Im Kaltgasspritzverfahren wird also ein im Vergleich zu den herkömmlichen Spritzverfahren "kaltes" bzw. ein vergleichsweise kälteres Gas verwendet. Gleichwohl wird das Gas aber ebenso wie in den herkömmlichen Verfahren erwärmt, aber in der Regel lediglich auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Pulverpartikel des Zusatzwerkstoffes.

[0005] In allen diesen erwähnten thermischen Spritzverfahren wird die Einhaltung der je nach Anforderung erwünschten Qualität der Spritzschicht angestrebt.

[0006] Eine zerstörungsfreie Prüfung der Spritzschichten ist mit erheblichen Einschränkungen verbunden und mit großen Schwierigkeiten behaftet. Diese Art der Untersuchung als Qualitätssicherung kommt daher

nicht in Betracht.

[0007] Es wird daher versucht, die Reproduzierbarkeit, die Erfüllung von Qualitätsansprüchen und die Einhaltung vorgegebener Qualitätsanforderungen durch Erfassung, Kontrolle und/oder Überwachung der Einflußparameter beim thermischen Spritzen gewährleisten zu können. Das bedeutet, relevante Prozeßparameter werden gemessen, geregelt und gegebenenfalls auch dokumentiert. Derartige Parameter sind beispielsweise die Gasflüsse (Trärgas und/oder gegebenenfalls Brenngas), die Stromstärken, der Spritzabstand, der Spritzwinkel (Winkel zwischen Spritzstrahl und Substratoberfläche), die Relativgeschwindigkeit des Spritzstrahls zur Substratoberfläche, die Einbringung des Zusatzwerkstoffes, die Menge des Spritzpulvers bzw. die Drahtvorschubgeschwindigkeiten etc.

[0008] Es ist prinzipiell möglich, mittels einer Hochgeschwindigkeitskamera den thermischen Spritzprozeß aufzunehmen und damit Informationen über die Qualität der Spritzschicht beeinflussenden Merkmale des thermischen Spritzprozesses zu gewinnen. Allerdings ist die Handhabung von Hochgeschwindigkeitskameras nicht unproblematisch. So treten in der Regel Überbelichtungen auf. Der entscheidende Nachteil liegt aber darin, daß zunächst eine Entwicklung der Aufnahmen erforderlich ist und daher keine Möglichkeit zur Qualitätsanpassung während oder im Laufe der Erzeugung der Spritzschicht gegeben ist.

[0009] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, das eingangs genannte Verfahren und die eingangs genannte Anlage weiterzubilden, wobei eine Bewertbarkeit der Qualität der erzeugten Spritzschichten während des Spritzprozesses gegeben sein sollte. Wenn möglich sollte zusätzlich die Möglichkeit, regulierend in den Spritzprozeß eingreifen zu können, gegeben sein. Außerdem sollte insgesamt das Spritzverfahren und die zugehörige Anlage zur Erzeugung der Spritzschicht verbessert und/oder deren Leistungsfähigkeit vergrößert werden.

[0010] Die gestellte Aufgabe wird hinsichtlich des Verfahrens dadurch gelöst, daß mittels einer digitalen Kamera zumindest ein die Qualität der Spritzschicht beeinflussendes Merkmal des thermischen Spritzprozesses erfaßt, kontrolliert und/oder überwacht wird.

[0011] In der Anlage ist entsprechend eine digitale Kamera zur Erfassung, Kontrolle und/oder Überwachung zumindest eines die Qualität der Spritzschicht beeinflussenden Merkmals des thermischen Spritzprozesses vorgesehen.

[0012] Die Qualität der Spritzschicht beeinflussende Merkmale des thermischen Spritzprozesses sind dem Fachmann bekannt. Dies können entweder Parameter des Spritzprozesses selbst und/oder mit einem oder mehreren Parametern korrespondierende und/oder daraus abgeleitete Größen sein. Beispielsweise sind dies:

- Die Einbringung des Spritzzusatzwerkstoffes in die Brenngas-Sauerstoff-Flamme beim Flammsspritzen oder in das Plasma beim Plasmaspritzen,
- die Charakteristik der Aufschmelzzone (Größe, Intensität, etc.).

[0013] Die erfindungsgemäße Diagnostik durch Erfassung, Kontrolle und/oder Überwachung von die Qualität der Spritzschicht beeinflussenden Merkmalen des thermischen Spritzprozesses führt zu einer vom Aufwand her relativ einfachen aber außerordentlich effizienten Qualitätssicherung für das thermische Spritzen. So kann beispielsweise in Betrieben, welche das thermische Spritzen einsetzen, gleichzeitig aber häufig wechselnde Spritzanwendungen auftreten, die Reproduzierbarkeit von Spritzschichten anhand einer Bewertung von qualitätsprägenden Merkmalen bzw. von Parametern und/oder Größen des Spritzprozesses über Bildstandards dieser Diagnostik gewährleistet und die Spritzschichten sehr schnell auf gleichbleibende Qualität gebracht werden. Dabei ist wichtig, daß eine Beeinträchtigung des thermischen Spritzprozesses oder eine Beschädigung der Spritzschicht durch die Erfassung, Kontrolle und/oder Überwachung der Qualitätsmerkmale aufgrund des rein optischen Zugangs auf jeden Fall ausgeschlossen ist. Andererseits kann beispielsweise aber auch nach längerer Zeit gewährleistet werden, daß die gleiche Anwendung mit gleicher Spritzqualität gespritzt wird, wenn beispielsweise die Charakteristik des Bildes in der Zone des Aufschmelzens identisch mit der früheren ist.

[0014] Als Digitalkamera können sowohl digitale Bildkameras wie auch digitale Videokameras eingesetzt werden. Es können also einerseits Einzelbilder und/oder als Sequenzen zu einem Film zusammengesetzte Videobilder die geforderte Erfassung, Kontrolle und/oder Überwachung bringen, wobei die Grenze zwischen Einzelbildern auf der einen Seite und Film auf der anderen Seite ohnehin nicht scharf definiert ist, aber als Untergrenze für die Bildfrequenz bei einem Film aufgrund der Trägheit des menschlichen Auges etwa 16 Bilder pro Sekunde betrachtet werden können.

[0015] Mit Vorteil kann die Erfassung, Kontrolle und/oder Überwachung mit der digitalen Kamera zur Regelung und gegebenenfalls zur Optimierung eines oder mehrerer Parameter verwendet werden. Die Digitaltechnik ermöglicht es problemlos, daß die erfindungsgemäß zur Erfassung, Kontrolle und/oder Überwachung der Qualität der Spritzschicht dienenden Aufzeichnungen unmittelbar im laufenden Spritzprozeß sichtbar gemacht und/oder ausgewertet werden und so eine optimierende Regelung von Spritzparametern stattfinden kann. Die Optimierung der Parameter trägt zur Wirtschaftlichkeit des thermischen Spritzprozesses bei, da ein uneffektiv hoher Verbrauch eines oder mehrerer im thermischen Spritzverfahren benötigter Stoffe (z.B. Gasmengen, Zusatzwerkstoffe) vermieden werden und somit eine Ersparnis erzielt werden kann.

[0016] Im Rahmen der Erfindung kann das ganze Vielfalt der Darstellungsmöglichkeiten, welche die Digitaltechnik eröffnet, ausgenutzt werden. Selbstverständlich können je nach Einzelfall unterschiedliche Darstellungsvarianten - auch beispielsweise rechnerisch überarbeitete oder verfremdete - bestimmte Vorteile mit sich bringen.

[0017] Die Darstellung der Bilder oder Videoaufzeichnungen kann dabei grundsätzlich schwarzweiß oder farbig erfolgen, wobei auch Mischformen mit beispielsweise teilweiser farbiger Darstellung möglich sind. Neben einer normalen Darstellung können beispielsweise auch inverse Darstellungen und/oder Darstellungen in Gradientenstufen (z.B. gradientenbetonte auf Bitebene reduzierte Darstellung) zum Einsatz kommen.

[0018] In Weiterbildung der Erfindung kann die mit Hilfe der digitalen Kamera angefertigte Aufzeichnung zur Dokumentation eines oder mehrerer die Qualität der Spritzschicht beeinflussenden Merkmale und/oder des Spritzprozesses an sich verwendet werden.

[0019] Die Erfindung hat sich in Tests und Versuchen bestens bewährt.

[0020] Im folgenden soll die Erfindung anhand eines Beispiels näher erläutert werden.

[0021] Hierbei zeigen

Fig. 1: eine normale Darstellung eines Plasmaspritzprozesses mit unterschiedlichem Trägergasfluß,

Fig. 2: eine inverse Darstellung desselben Plasmaspritzprozesses mit unterschiedlichem Trägergasfluß und

Fig. 3: eine gradientenbetonte auf Bitebene reduzierte Darstellung desselben Plasmaspritzprozesses mit unterschiedlichem Trägergasfluß.

[0022] In den Figuren 1, 2 und 3 sind am Beispiel des Plasmaspritzens als thermisches Spritzverfahren jeweils drei Bilder a), b) und c) mit unterschiedlichen Trägergasmengen bzw. Trägergasdrücken dargestellt.

[0023] Angestrebt wird, daß das von oben eingebrachte Pulver (d.h. in diesem Fall der Zusatzwerkstoff) im Zentrum des in den dargestellten Bildern im wesentlichen horizontal von links nach rechts verlaufenden Plasmastrahls nach seiner Umlenkung um etwa 90° aufgeschmolzen und auf die vorbereitete (in den Figuren 1 bis 3 nicht gezeigte) Oberfläche des zu beschichtenden Substrates geschleudert wird. Ist die Trägergasmenge bzw. der Trägergasdruck zu gering, wird der Zusatzwerkstoff vom Plasmastrahl abgehalten und bleibt an der Oberkante des Plasmastrahls, ohne ausreichend in den Plasmastrahl eindringen zu können. Ist auf der anderen Seite die Trägergasmenge bzw. der Trägergasdruck zu groß gewählt, wird der Zusatzwerk-

stoff zumindest teilweise durch den Plasmastrahl hindurchgeblasen.

[0024] In den Figuren 1, 2 und 3 ist jeweils

- im Teilbild a) ein optimaler Trägergasfluß,
- im Teilbild b) ein zu geringer Trägergasfluß und
- im Teilbild c) ein zu hoher Trägergasfluß

dargestellt.

[0025] Die gezeigten Darstellungsvarianten

- mit einer normalen (unveränderten, dem Sichtbaren entsprechenden), schwarzweißen Darstellung in Figur 1,
- mit einer inversen Darstellung mit einer gegenüber Figur 1 Vertauschung von schwarz und weiß in Figur 2 und
- schließlich mit einer gradientenbetonten auf Bit-Ebene reduzierten Darstellung der Bilder aus Figur 2 in Figur 3

geben einen Eindruck von den Möglichkeiten, die in unterschiedlichen Darstellungen liegen.

Patentansprüche

1. Verfahren zum thermischen Spritzen zur Erzeugung einer Spritzschicht auf der Oberfläche eines Substrates, wobei ein gegebenenfalls an- oder aufgeschmolzener Zusatzwerkstoff unter Einsatz eines Gases oder Gasgemisches auf die zu beschichtende Oberfläche des Substrates geleitet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß mittels einer digitalen Kamera zumindest ein die Qualität der Spritzschicht beeinflussendes Merkmal des thermischen Spritzprozesses erfaßt, kontrolliert und/oder überwacht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Kamera eine digitale Bildkamera oder eine digitale Videokamera eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Erfassung, Kontrolle und/oder Überwachung mit der digitalen Kamera zur Regelung und gegebenenfalls zur Optimierung eines oder mehrerer Parameter verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bilder oder Videoaufzeichnungen schwarzweiß und/oder farbig dargestellt werden.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bilder oder Videoaufzeichnungen invers dargestellt werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Bilder oder Videoaufzeichnungen in Gradientenstufen dargestellt werden.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mit Hilfe der digitalen Kamera angefertigte Aufzeichnung zur Dokumentation eines oder mehrerer die Qualität der Spritzschicht beeinflussenden Merkmale und/oder des Spritzprozesses an sich verwendet wird.

8. Anlage zur Erzeugung einer Spritzschicht auf der Oberfläche eines Substrates mittels eines thermischen Spritzverfahrens umfassend Mittel zum Zuführen eines gegebenenfalls an- oder aufgeschmolzenen Zusatzwerkstoffes und eines Gases oder Gasgemisches, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine digitale Kamera zur Erfassung, Kontrolle und/oder Überwachung zumindest eines die Qualität der Spritzschicht beeinflussenden Merkmals des thermischen Spritzprozesses vorgesehen ist.

9. Anlage nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine digitale Bildkamera oder eine digitale Videokamera vorgesehen ist.

10. Anlage nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß Mittel zur Regelung und gegebenenfalls zur Optimierung eines oder mehrerer Parameter anhand der Bilder oder Videoaufzeichnungen vorhanden sind.

Fig. 1

a)



b)



c)

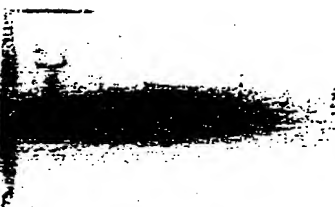


Fig. 2

a)



b)



c)

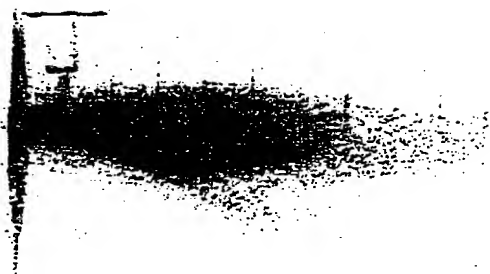
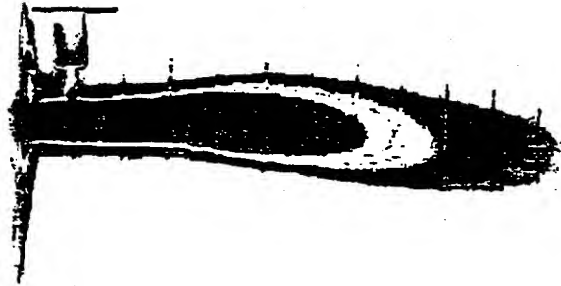
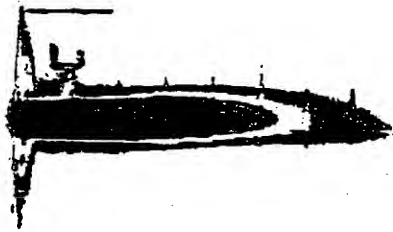


Fig. 3

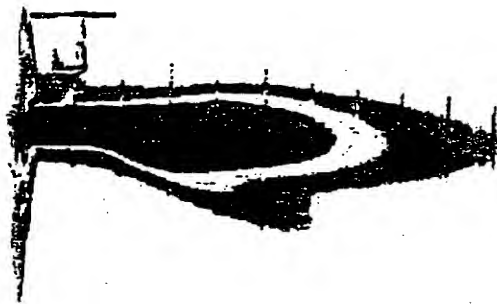
a)



b)



c)





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 99 10 8760

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
Y	GRANT P S ET AL: "The monitoring of deposit surface temperatures during spray-forming by infrared thermal-imaging" SCRIPTA METALLURGICA, OCT. 1989, USA, Bd. 23, Nr. 10, Seiten 1651-1656, XP002112983 ISSN: 0036-9748 * Seite 1652 * * Seite 1654 *	1-10	C23C4/12
Y	MATIJASEVIC V C ET AL: "RHEED monitoring of rotating samples during large area homogeneous deposition of oxides" IN SITU PROCESS DIAGNOSTICS AND INTELLIGENT MATERIALS PROCESSING. SYMPOSIUM, IN SITU PROCESS DIAGNOSTICS AND INTELLIGENT MATERIALS PROCESSING. SYMPOSIUM, BOSTON, MA, USA, 2-5 DEC. 1997, Seiten 249-254, XP002112984 1998, Warrendale, PA, USA, Mater. Res. Soc, USA ISBN: 1-55899-407-6 * Seite 249, Absatz 1 * * Seite 251, Absatz 2 *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C23C
A	DE 195 45 005 A (ABB PATENT GMBH) 5. Juni 1997 (1997-06-05) * Spalte 2, Zeile 59 - Spalte 3, Zeile 12 * * Spalte 6, Zeile 16-46 *	1-10	
A	DE 197 25 404 A (SEIDEL CHRISTIAN DR) 2. Januar 1998 (1998-01-02) * Spalte 3, Zeile 44-56; Abbildung 1 *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 23. August 1999	Prüfer Joffreau, P-0
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (PwC003)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 10 8760

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

23-08-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19545005 A	05-06-1997	KEINE	
DE 19725404 A	02-01-1998	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

This Page Blank (uspto)